

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Elintarviketekniikka

2015

Jukka Selin

HÄRKÄPAPULEVITTEEN OPTIMOINTI REOLOGIAN AVULLA



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Jukka Selin

HÄRKÄPAPULEVITTEEN OPTIMOINTI REOLOGIAN AVULLA

Opinnäytetyön tavoitteena oli parantaa täyssäilykkeeksi suunnitellun härkäpapupohjaisen levitteen rakennetta. Ongelmana oli tuotteen heikko levittyvyys, joka on seurausta lämpökäsittelystä korkeassa lämpötilassa. Rakennetta pyrittiin parantamaan niin, että siitä tulisi levittyvämpää, ja jos mahdollista, nostaa levitteen proteiinipitoisuutta nostamalla härkäpapujauhon määrää reseptissä. Levittyvyyteen yritettiin vaikuttaa muuttamalla tärkeimpiä parametreja: öljyn määrää, kuiva-ainepitoisuutta, valmistuslämpötilaa ja pH:ta. Valmiin tuotteen levittyvyys pyrittiin kehittämään samankaltaiseksi kuin maitopohjaisilla tuorejuustovalmisteilla.

Eri reseptien parametrien aiheuttamia muutoksia ja niiden vaikutuksia rakenteeseen karakterisoitiin reologisilla mittauksilla. Reologiset mittaukset suoritettiin reometrilla, jolla mitattiin eri levitteiden elastisia ja viskoottisia ominaisuuksia ja näiden suhdetta. Mittauksilla pyrittiin myös selvittämään, miten pitkäaikainen säilytys vaikuttaa levitteen sisäiseen rakenteeseen ja säilyvyyteen.

Levitteen ominaisuuksia saatiin muutettua niin, että levite oli levittyvämpää ja se sisälsi enemmän härkäpapua. Idea täyssäilykkeestä jouduttiin kuitenkin hylkäämään, koska huomattiin, että korkean lämpötilan vaikutuksesta levittyvyys oli erittäin huono. Rakennetta saatiin muutettua laskemalla valmistuslämpötilaa, nostamalla öljyn määrää ja laskemalla pH:ta. Pitkäaikaisemman säilytyksen vaikutuksena levitteen elastinen ja viskoottinen moduuli nousivat, joka kertoo rakenteen tanakoitumisesta.

ASIASANAT:

Härkäpapu, tuotekehitys, reologia, tärkkelys, proteiini

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Food Technology

April 2015 | 45 pages

Instructor: Mika Jokinen, Principal Lecturer

Jukka Selin

OPTIMIZATION OF BROAD BEAN SPREAD BY RHEOLOGICAL MEASUREMENTS

The main objective of this thesis was to enhance the texture of a broad bean based conserved spread. The problem was that the product did not spread well enough which was due to the high temperature of the heat treatment. The texture was altered for improved spreadability and if possible to increase the amount of protein by adding more broad bean flour to the recipe. The most important parameters, the amounts of oil and broad bean, preparation temperature and pH, were altered in order to see their effect on spreadability. The aim was to develop the product so that it would be as spreadable as milk-based cream cheese products.

The changes caused by different parameters and their influence on the texture were characterized by rheological measurements. Rheological measurements were carried out with a rheometer to measure the viscous and elastic properties and their relations in different spreads. A further aim of the measurements was to find out how long-term storing affects the internal structure and the stability of the spread.

The properties of the spread were successfully modified so that it was more spreadable and contained more broad bean flour. The idea of the spread being conserved had to be abandoned because the desired spreadability was not attained due to the high temperature treatment. The texture was modified by lowering the process temperature, adding more oil to the recipe and lowering the pH. Elastic and viscous moduli were increased as a result of long-term storage, indicating a bulkier spread texture.

KEYWORDS:

broad bean, food development, rheology, starch, protein

SISÄLTÖ

1 JOHDANTO	7
2 HÄRKÄPAPU	8
2.1 Härkäpavun koostumus	8
2.2 Hiilihydraatit	9
2.2.1 Tärkkelys	9
2.2.2 Tärkkelysten ominaisuudet	11
2.3 Proteiini	12
2.3.1 Proteiinien ominaisuudet	13
3 REOLOGIA	15
3.1 Reologia ja elintarvikkeet	16
3.2 Viskositeetti	17
3.2.1 Viskoottiset virtaustyytit	18
4 REOLOGISET MITTAUKSET	19
4.1 Reometrin toiminta	19
4.2 Rotaatiomittaukset	20
4.2.1 Virtausominaisuus	20
4.3 Oskillaatiomittaukset	20
4.3.1 Amplitudimittaus	20
4.3.2 Frekvenssimittaus	21
4.3.3 Tiksotropiamittaus	21
5 LEVITTYVYYS	22
5.1 Levittyvyys ja elintarvikkeet	22
6 LEVITTEEN REOLOGIAAN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT	24
6.1 Proteiinit ja hiilihydraatit	24
6.2 Suola	25
6.3 pH	25
6.4 Partikkelikoko	25
6.5 Öljy	26
7 LEVITTEIDEN KOE-ERÄT	27

7.1 Valmistusmetodi	27
7.2 Resepti 1	28
7.3 Resepti 2	28
7.4 Reseptit 3 ja 4	28
7.5 Reseptit 5, 6 ja 7	28
7.6 Reseptit 8, 9, 10, 11, 12 ja 13	29
7.7 Reseptit 14, 15 ja 16	29
7.8 Reseptit 17, 18 ja 19	29
7.9 Reseptit 19 ja 20	29
8 KOE-ERIEN TULOKSET JA TULOSTEN ARVIOINTI	30
8.1 Reologiset mittaukset	30
8.1.1 Amplitudimittausten tulokset	30
8.1.2 Frekvenssimittausten tulokset	31
8.1.3 Tiksotropiamittausten tulokset	33
8.1.4 Virtausominaisuusmittausten tulokset	35
8.2 Säilytysajan vaikutus levitteeseen	36
8.3 Ulkonäön ja levittyvyyden arviointi	37
8.3.1 Öljyn vaikutus	38
8.3.2 Jauhopitoisuuden vaikutus	39
8.3.3 Lämpötilan vaikutus	39
8.3.4 Lämpökäsittelytavan vaikutus	40
8.3.5 Sitruunahapon vaikutus	40
8.3.6 Valkosipulin ja chilin vaikutus	42
9 JOHTOPÄÄTÖKSET	43
LÄHTEET	44

LIITTEET

Liite 1. Koe-erien reseptit

KUVAT

Kuva 1. Reometrin mittausgeometriat. (Hackley & Ferraris, 2001)	19
Kuva 2. Amyloosi. (Alais & Linden, 1991)	10
Kuva 3. Amylopektiini. (Alais & Linden, 1991)	11
Kuva 4. Siipigeometria. (Escubed Ltd, 2015)	22

KUVIOT

Kuvio 1. Reseptin 18 ja hummuksen amplitudimittaus.	31
Kuvio 2. Frekvenssimittaus.	32
Kuvio 3. Eri reseptien häviötekijät.	33
Kuvio 4. Tiksotropiamittaus eri resepteillä.	34
Kuvio 5. Virtausominaisuusmittaus.	35
Kuvio 6. 7 vuorokauden säilytyksen vaikutus reseptin 9 moduuleihin.	36
Kuvio 7. 7 vuorokauden säilytyksen vaikutus reseptin 18 moduuleihin.	37
Kuvio 8. Reseptien 1 ja 2 frekvenssimittaus.	39
Kuvio 9. Reseptien 12 ja 18 frekvenssimittaus.	41
Kuvio 10. Reseptien 12 ja 18 virtausominaisuusmittaus.	41

TAULUKOT

Taulukko 1. Härkäpapujen ja härkäpapujauhojen koostumus. (Vidal-Valverde, <i>et al</i> , 1998), (Joshi, <i>et al</i> , 2013), (Alais & Linden, 1991)	9
Taulukko 2. Reseptien arviointi.	38

1 JOHDANTO

Tämän työn tarkoituksena oli härkäpapupohjaisen täysäilykelevitteen rakenteen parantaminen sen kaltaiseksi, että se olisi levittyvämpää, mutta silti rakenteellisesti kestävä. Ongelmana kyseisessä levitteessä oli sen korkea valmistuslämpötila, joka näkyi tuotteen huonona levittyvyytenä. Tavoitteiksi valmiille tuotteelle asetettiin rakenteellinen samankaltaisuus kaupallisten tuorejuustovalmisteiden kanssa. Levitteet, joita tutkittiin opinnäytetyössä, ovat muunnelmia resepteistä, jotka pohjautuvat Juha Solan opinnäytetyöhön (Sola, 2014).

Levitteen ominaisuuksiin pyrittiin vaikuttamaan muuttamalla valmistus- ja reseptiparametrejä. Ominaisuuksista pyrittiin selvittämään levitteen käyttäytymistä rasituksen alaisuudessa, ja miten levitteen rakenne muuttuu kylmäsäilytyksen vaikutuksesta. Levitteen rakenteellisten ominaisuuksien, levittyvyyden ja stabiilisuuden määrittämiseen käytettiin Anton Paar MCR 102-reometriä. Tuotekehityksen aikana levitteen mittaustuloksia verrattiin kaupallisista tuotteista tehtyihin mittauksiin.

Opinnäytetyö suoritettiin Turun ammattikorkeakoulun biomateriaalitutkimusryhmän toimeksiannosta. Tuotekehitys ja reologiset mittaukset suoritettiin Turun ammattikorkeakoulun Lemminkäisenkadun toimipisteen laboratoriotiloissa.

2 HÄRKÄPAPU

Pavut kuuluvat kolmanneksi suurimpaan kasvisukuun ja ovat toiseksi tärkein suku ihmisten ruokavaliossa. Ominaista pavuille on niiden korkea proteiinipitoisuus, joka syntyy lopputuloksena symbioosista tiettyjen bakteerien kanssa. Bakteerit muuntavat ilman typpeä muotoon, jota papukasvit voivat suoraan käyttää aminohappojen ja siten proteiinien valmistukseen. Viljeltäviä papuja on noin 20 eri sukua, joista maapähkinä ja soijapapu ovat suosituimpia lajikkeita.

Härkäpapu eli *Vicia faba* oli ensimmäinen ja ainut Euroopan alueella käytetty papulajike ennen Amerikan mantereen löytämistä. Tällä hetkellä härkäpavun suurin tuottajamaa on Kiina. Kiinan lisäksi härkäpapua viljellään pääasiassa Keski-Euroopassa ja Välimeren alueella.

Härkäpavut saattavat aiheuttaa ongelmia nautittaessa. Yleisenä syynä on sen sisältämät sulamattomat hiilihydraatit, jotka voivat aiheuttaa vatsakipuja. Hiilihydraattien rakennetta voidaan kuitenkin muuttaa liottamalla papuja ja keittämällä ne ennen nauttimista. Favismi on härkäpavusta johtuva tauti, jota tavataan tavataan lähinnä Välimeren alueella. Favismin syynä on tietyn entsyymin synnynnäinen puute. Altistuessa härkäpavun tai sen siitepölyn sisältämille aminohapoille, visiinille ja konvisiinille, alkavat näiden henkilöiden kehot metabolisoimaan näitä kemikaaleja muotoon, jotka vahingoittavat punasoluja ja voivat aiheuttaa vakavan anemian. (McGee, 2004)

2.1 Härkäpavun koostumus

Härkäpavun koostumus vaihtelee riippuen kasvutekijöistä ja lajikkeesta. Työssä käytettiin Paulähteen vihannestilan härkäpapujauhoja, joiden koostumus on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Härkäpapujen ja härkäpapujauhojen koostumus. (Vidal-Valverde, *et al*, 1998), (Joshi, *et al*, 2013), (Alais & Linden, 1991)

Ainesosa	Määrä (per 100 g)	Määrä (per 100 g)
	Härkäpapu	Härkäpapujauho
Proteiini	20-41 g	30 g
Hiilihydraatti	51-68 g	58,3 g
- Josta tärkkelystä	41-53 %	ei ilmoitettu
- Josta amyloosia	noin 35 %	ei ilmoitettu
- Josta amylopektiiniä	noin 65 %	ei ilmoitettu
Öljy	1 g	2,6 g
Muut ainesosat (vesi, tuhka)	14 g	9,1 g

2.2 Hiilihydraatit

Sokerit eli monosakkaridit yhdessä polysakkaridien kanssa muodostavat hiilihydraattien ryhmän. Kaikki kasvit ja eläimet muodostavat hiilihydraatteja varastoidakseen energiaa. Kasvit käyttävät myös tiettyjä hiilihydraatteja, kuten pektiiniä ja selluloosaa solujen rakennusaineena.

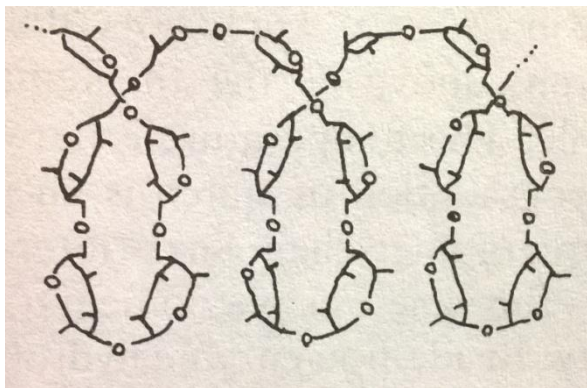
Polysakkaridit koostuvat yksittäisistä monosakkarideista, joiden määrä voi vaihdella useista kymmenistä muutamiin tuhansiin. Yleisimpiä polysakkarideja ovat tärkkelys, pektiinit ja kasvikumit. (McGee, 2004)

2.2.1 Tärkkelys

Tärkkelys on kasvien polymeeri, johon kasvit varastoivat energiaa ja se koostuu glukoosiketjuista. Kasvien tärkkelys koostuu kahdesta komponentista: amyloosista ja amylopektiinistä (McGee, 2004). Eri kasvilajikkeiden tärkkelykset sisältävät eri määrän amyloosia ja amylopektiiniä, joka vaikuttaa olennaisesti niiden ominaisuuksiin; esim. riisi ja maissi, joita käytetään sakeuttamisaineena, sisältävät amylopektiiniä noin 95-97 %. (Alais & Linden, 1991)

Amyloosi

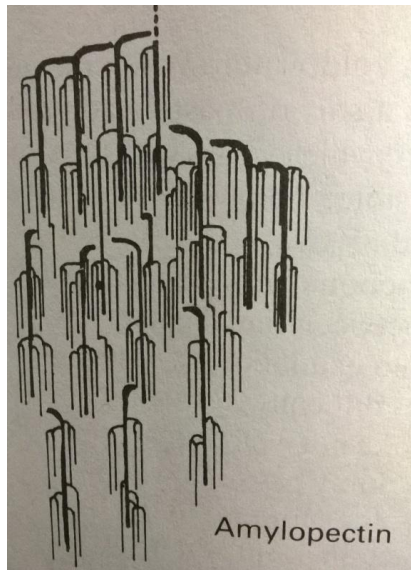
Amyloosi koostuu pitkistä glukoosiketjuista jotka ovat linkittyneet $\alpha 1 \rightarrow 4$ -glykosidisidoksilla. Amyloosin molekyylipaino vaihtelee 100000 ja 1000000 yksikön välillä. Amyloosi on pääasiassa lineaarista, mutta saattaa sisältää hieman haarautumia (Alais & Linden, 1991), (Coultate, 2002). Amyloosin rakenne on esitetty kuvassa 2.



Kuva 1. Amyloosi. (Alais & Linden, 1991)

Amylopektiini

Amylopektiini on huomattavasti amyloosia suurempi molekyyli, sisältäen noin 10^6 glukoosiyksikköä. Kuten amyloosissa, myös amylopektiinissä glukoosiketjut ovat linkittyneet $\alpha 1 \rightarrow 4$ -glykosidisidoksilla, mutta näiden lisäksi noin 4-5 % glukoosista on muodostanut $\alpha 1 \rightarrow 6$ -sidoksen, joka aiheuttaa rakenteen haarautumisen. (Alais & Linden, 1991), (Coultate, 2002). Amylopektiinin rakenne on esitetty kuvassa 3.



Kuva 2. Amylopektiini. (Alais & Linden, 1991)

2.2.2 Tärkkelysten ominaisuudet

Geelityminen

Kuten muillakin orgaanisilla molekyyileilla, myös polysakkarideilla on primaari-, sekundaari- ja ylemmät rakenteet. Primaarirakenne vastaa sokerien sekvenssiä monosakkaridiketjussa. Sekundaarirakenne määrittää monosakkaridiketjun muodon perusteella; esim. spiraali. Tertiaarirakenteella tarkoitetaan ketjujen kolmiulotteista rakennetta, eli miten ne muotoutuvat tai liittyvät toisiinsa. (Alais & Linden, 1991)

Tärkkelysten monosakkaridien väliset vetysidokset vahvistavat molekyylin rakennetta, tekevät siitä kiteisen ja vähentävät liukoisuutta. Jos vetysidokset rikotaan kuumennuksella tai sopivalla reagentilla, voidaan tärkkelyksen liukoisuutta parantaa ja kiteisyyttä vähentää. (Alais & Linden, 1991), (McGee, 2004)

Kun tärkkelyspitoiset aineet ovat lämpimässä vedessä, kuumien vesimolekyylien kineettinen energia murtaa tärkkelysmolekyylien välisiä vetysidoksia, ne absorboivat vettä ja turpoavat. Turvotessaan

tärkkelysmolekyylien vapaat vetysidokset reagoivat muodostaen uusia sidoksia veden kanssa ja vapauttavat tärkkelysmolekyyliä. Uudestaan jäähtyessään vapautuneet tärkkelysmolekyylit sitoutuvat uudestaan toisiinsa ja muodostavat geelin (Alais & Linden, 1991), (McGee, 2004). Lämpötilan ylittäessä tärkkelyksen tyypistä riippuvan lämpötilan (60 °C - 85 °C) muodostunut geeli on pysyvä. (Palojoki, 2015)

Geeliytymiseen vaikuttavat mm. pH:n vaihtelut, ionikonsentraatio ja lämpötila. Jo muutamat polysakkaridiketjut voivat vaikuttaa olennaisesti suureen määrään liuosta. (Alais & Linden, 1991)

Retrogradaatio

Toinen tärkeä tärkkelyksen ominaisuus on retrogradaatio. Retrogradaatio johtuu tärkkelyksen sisäisistä amyloosimolekyyleissa tapahtuvista rakennemuutoksista. Annettaessa amyloosia sisältävän tärkkelyspitoisen aineen seistä, varsinkin kylmässä, amyloosimolekyylit alkavat muodostaa kidemäistä rakennetta, joka poistaa tärkkelyksestä vettä ja laskee viskositeettiä. Mitä enemmän tärkkelys sisältää amyloosia, sitä nopeampi retrogradaatioprosessi on. (Alais & Linden, 1991), (Coultate, 2002)

2.3 Proteiini

Proteiinit ovat aminohapoista koostuvia molekyyleja, joiden molekyylipaino vaihtelee 10000:sta muutamiin miljooniin. Proteiinien primaarirakenne muodostuu, kun aminohapot linkittyvät toisiinsa muodostaen keskenään kovalenttisiä peptidisidoksia, joissa toisen aminohapon aminoryhmä reagoi toisen aminohapon karboksyyliyhdyntymän kanssa.

Proteiinien sekundaarirakenne muodostuu, kun polypeptidiketju poimuttuu yhdessä kahden vetysidoksen kanssa ja muodostaa erilaisia konformaatioita. Nämä konformaatiot muodostuvat vetysidosten sisäisten vuorovaikutusten johdosta. Yleisimmät näistä konformaatioita ovat α -heliksi ja β -laskos. α -heliksi

muistuttaa rakenteeltaan sylinteriä ja β -laskoksessa polypeptidiketju on poimuttunut tasomaisesti.

Tertiaarirakenne tarkoittaa proteiinin kolmiulotteista muotoa, jossa yhdistyvät primaari- ja sekundaarimuodot. Tertiaarirakenne on tärkeä proteiiniaktiivisuuden kannalta, koska sen avulla aminohapot, jotka ovat kaukana toisistaan sekvenssissä, voivat keskenään muodostaa vuorovaikutuksen. (Alais & Linden, 1991), (Coultate, 2002)

2.3.1 Proteiinien ominaisuudet

Denaturaatio

Proteiinien denaturaatio johtuu sekundaari- ja tertiaarirakenteiden muutoksista peptidisidosten ja primaarirakenteen pysyessä ehjinä. Denaturaatiolle on useita syitä, jotka ovat joko fyysisiä (kuumuus, pitkäaikainen mekaaninen rasitus, ultraviolettisäteily) tai kemiallisia (hapot, raskasmetallit, tietyt orgaaniset liuottimet ja pinta-aktiiviset aineet). Denaturaation seurauksia ovat biologisen aktiivisuuden menetys, liukoisuuden menetys ja herkkyys proteaaseille. Denaturaation lopputuloksena polypeptidiketjut voivat avautua tai suoristua. Polypeptidiketjujen suoristuessa denaturaatio on pysyvä ja proteiini on menettänyt toimintakykynsä. Jos polypeptidiketjut avautuvat, voivat ne joissain tapauksissa vielä poimuttua uudelleen ja siten palautua toimintakykyisiksi.

Veden sitominen

Proteiinit sitovat vettä seuraavilla keinoilla: vesimolekyylien sitominen vetysidosten kautta eli hydraatio, veden adsorptio ja veden retentio. Hydraation kautta sitoutunut vesi ei ole liukoista, sitä ei voi jäädyyttää, eikä se ole aktiivista. Hydraation lopputuote on joko liuos tai laajentunut proteiinimassa riippuen proteiinista. Hydraatioon vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa pH (pI-, eli isoelektristä pistettä lähentyessä proteiini-proteiinivuorovaikutukset ovat

maksimaalisia ja veden kiinnittyminen minimaalista), lämpötila, ilmakehän paine ja ulkoiset ainesosat. Veden adsorpoituessa se ei jäädy, mutta toimii liuottimena ja on reaktiivista. Veden retentoituessa vesi jää fyysisesti proteiinimolekyylien väliin jumiin. (Alais & Linden, 1991), (Coultate, 2002)

3 REOLOGIA

Erilaisille aineille voidaan yleensä määrittää olomuoto, joka kertoo niiden käyttäytymisestä tietyissä olosuhteissa. Pääolomuotoja on kolme; neste, kaasu ja kiinteä. Nesteet ovat aineita, jotka kohdatessaan hyvinkin vähäisiä ulkoisia voimia pyrkivät liikkumaan tai virtaamaan. Vastakohtana nesteelle voidaan käyttää teräksistä kuutiota, joka ei virtaa tai muuta muotoaan tai siihen vaaditaan voimakkaita ulkoisia voimia. Useat aineet eivät kuitenkaan rakenteellisesti ole näissä ääripäissä, vaan ne sijoittuvat näiden ääripäiden väliin. Ne omaavat sekä nesteen että kiinteän aineen ominaisuuksia eli ne ovat viskoelastisia aineita. (Mezger, 2011)

Reologia on tieteenala, joka pyrkii määrittelemään aineiden käyttäytymistä silloin, kun ne käyttäytyvät viskoelastisesti. Reologiassa tutkitaan aineen viskoottista käyttäytymistä ja ainetta silloin, kun sen rakenne muuttuu eli deformaatiota. Deformaation ollessa tarpeeksi voimakasta aineet yleensä alkavat virrata. (Mezger, 2011)

Leikkausrasitus (shear stress) ja leikkausnopeus (shear rate) ovat suureita, joita käytetään reologiassa. Leikkausrasituksen yksikkö on Pascal (Pa) ja se kuvaa rasituksen ja pinta-alan suhdetta. Leikkausnopeus kuvaa nesteessä tapahtuvaa leikkausrasituksesta johtuvaa deformaationopeutta. Leikkausnopeuden yksikkö on s^{-1} . (Bourne, 2002)

Elastinen moduuli, G' , mittaa energiaa, joka on varastoitunut mitattavaan aineeseen. Elastinen moduuli kuvaa aineen kiinteitä ominaisuuksia. Viskoottinen moduuli, G'' , mittaa näytteen häviöenergiaa, jota näyte käyttää leikkauksen aikana. Viskoottinen moduuli kuvaa aineen nestemäisiä ominaisuuksia. Häviötekijä, $\tan \delta$, kuvaa elastisen ja viskoottisen moduulin suhdetta. (Mezger, 2011)

3.1 Reologia ja elintarvikkeet

Osa elintarvikkeista on helposti jaettavissa ääripäihin; nestemäisiin ja kiinteisiin elintarvikkeisiin. Monilla elintarvikkeilla on kuitenkin molempia ominaisuuksia. Useimmat tällaisista elintarvikkeista ovat joko geelejä, emulsioita, suspensioita tai niiden yhdistelmiä.

Useat ruoka-aineet, kuten useat jälkiruoat, makkarat, kypsennetyt munavalkuaiset ja hyytelöt ovat geelejä. Näille ruoka-aineille ominaista on se, että ne koostuvat suurimmaksi osaksi nesteistä, mutta ne käyttäytyvät kiinteän viskoelastisen aineen mukaisesti. Geeli on siis kolloidi, jossa kiinteä faasi muodostaa verkoston, joka vangitsee nestefaasin. Verkoston muodostamisessa pääosassa ovat polysakkaridit ja proteiinit.

Emulsioissa neste on dispergoitunut toiseen nestefaasiin pieninä pisaroina. Esimerkkinä tästä on mm. majoneesi, jossa öljypisarat ovat dispergoituneet veden sekaan; majoneesi on siis öljy-vedessä emulsio. (Tabilo-Munizaga & Barbosa-Cánovas, 2005)

Tällaisten elintarvikkeiden reologisten ominaisuuksien ymmärtäminen elintarviketeollisuudessa on tärkeää, koska niiden reologia vaikuttaa niiden valmistusvaiheisiin, jotka puolestaan vaikuttavat olennaisesti lopputulokseen. Esimerkiksi leipätaikinan, juoksettuneen maidon ja lihaemulsioiden reologialla on tärkeä rooli valmistaessa leipää, juustoa ja lihatuotteita. Tärkeää on tietää, miten elintarvikkeet käyttäytyvät koneissa ja kuljetushihnoilla, joissa niihin kohdistuu pitkäaikaista rasitusta. Nestemäisillä ja osittain nestemäisillä elintarvikkeilla tärkeää on tietää, miten näitä voi pumpata ja sekoittaa. Esimerkiksi ketsupin ja majoneesin pitää levittyä ja virrata helposti pienessä rasituksessa, mutta säilyttää muotonsa ainoan ulkoisen rasituksen ollessa painovoima.

Reologia vaikuttaa myös kolmeen seikkaan, jotka vaikuttavat ruokien hyväksyttyvyyteen: ulkonäköön, makuun ja suutuntumaan. Elintarvikkeiden tietyt rakenteelliset ja mekaaniset ominaisuudet ovat havaittavissa jo suoraan

katsomalla tuotetta. Se, miten ruoka hajoaa suussa ja leviää syljen ja pureskelun yhteisvaikutuksesta, vaikuttaa makujen vapautumiseen ja sitä kautta miellyttävyyteen. Nämä ovat kaikki seikkoja, joihin voi vaikuttaa tutkimalla reologiaa. (Bourne, 2002)

Tänä päivänä kevyttuotteiden kysyntä on kasvanut huomattavasti ja tämänkaltaisten tuotteiden kehittämiseen reologia tarjoaa työkaluja. Yleensä kevyttuotteet pohjautuvat alkuperäiseen tuotteeseen, josta poistetaan sokeria tai öljyä. Tällöin tuotteen rakenteelliset ominaisuudet muuttuvat, joka puolestaan vaikuttaa tuotteen miellyttävyyteen. Reologisilla mittauksilla näitä eroja voidaan mitata ja paikata ja luoda kevyttuote, joka sisältää samat tai samankaltaiset rakenteelliset ominaisuudet kuin alkuperäinen tuote. (Peressini, *et al*, 1998)

3.2 Viskositeetti

Viskositeettiä on kahta eri tyyppiä: dynaamista ja kinemaattista.

Dynaamisella viskositeetilla tarkoitetaan aineen sisäistä ominaisuutta vastustaa virtausta. Dynaaminen viskositeetti voidaan esittää seuraavassa muodossa, jossa η =dynaaminen viskositeetti, τ =leikkausrasitus ja $\dot{\gamma}$ =leikkausnopeus:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Dynaamisen viskositeetin yksikkö on Pascal sekunti (Pa s)

Kinemaattinen viskositeetti on dynaaminen viskositeetti jaettuna nesteen tiheydellä eli:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Kinemaattisen viskositeetin yksikkö on m^2/s

3.2.1 Viskoottiset virtaustyytit

Viskoottiset aineet voidaan jakaa Newtonilaisiin ja ei-Newtonilaisiin nesteisiin.

Newtonilainen neste edustaa yksinkertaisinta virtausmallia. Newtonilaisella nesteellä viskositeetti on riippumaton siihen kohdistuvasta voimasta laminaarisella virtausalueella. Tyypillisiä Newtonilaisia nesteitä ovat vesi ja vedenkaltaiset nesteet kuten kahvi, tee, maito ja syötävät öljyt. Newtonilaiset nesteet eivät ole aikariippuvaisia.

Suurin osa nestemäisistä elintarvikkeista kuuluu ei-Newtonilaisten nesteiden kategoriaan. Ei-newtonilaisia nesteitä on kolmenlaisia: plastisia, pseudoplastisia ja dilatantteja. Plastisille nesteille ominaista on se, että alin mahdollinen leikkausrasitus on ylitettävä, ennen kuin nesteen virtaus alkaa. Eri nesteillä on toisistaan poikkeava minimileikkausrasitus. Esimerkkinä plastisesta nesteestä on ketsuppi, joka vaatii ulkoista rasitusta poistuaakseen säiliöstään.

Pseudoplastisilla (eli leikkausohenteisilla) nesteillä viskositeetti on riippuvainen leikkausnopeudesta ja alhaisilla leikkausrasituksilla leikkausnopeuden ja –rasituksen suhde on melkein lineaarinen. Leikkausrasituksen noustessa suhde muuttuu kuitenkin epälineaariseksi. Ominaista pseudoplastisille nesteille on se, että leikkausrasituksen noustessa viskositeetti laskee. Leikkausohenteista nestettä, joka palautuu leikkausrasituksesta kutsutaan tiksotrooppiseksi nesteeksi. (Bourne, 2002), (Tabilo-Munizaga & Barbosa-Cánovas, 2005)

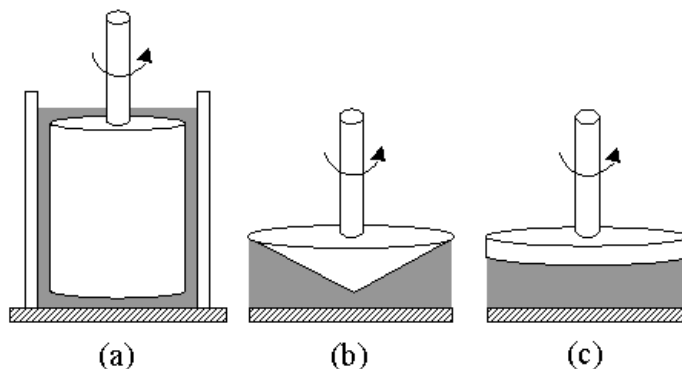
Dilatantit (eli leikkauspaksuuntuvat) nesteet käyttäytyvät vastakkaisella tavalla kuin pseudoplastiset; niiden viskositeetti kasvaa leikkausrasituksen noustessa. Tämän kaltaiset nesteet sisältävät yleensä korkean määrän partikkeleita, jotka eivät ole kunnolla sekoittuneet nesteeseen. Leikkauspaksuuntuvan nesteen viskositeetti nousee leikkausrasituksen kasvaessa. Reopektiset nesteet ovat leikkauspaksuuntuvia nesteitä joiden viskositeetti palautuu leikkausrasituksesta takaisin normaalitasolle. (Bourne, 2002)

4 REOLOGISET MITTAUKSET

Reologisten mittausten suorittamiseen käytettävät laitteet on jaettavissa kahteen eri ryhmään: viskosimetreihin ja reometreihin. Viskosimetreillä mitataan pääasiassa viskositeettia, kun reometriä käytetään taas reologisten ominaisuuksien määrittämiseen muuttuvissa olosuhteissa. (Hackley & Ferraris, 2001), (Malvern, 2014)

4.1 Reometrin toiminta

Reometrit käyttävät pääasiassa kolmea erilaista mittausgeometriaa, jotka on esitetty kuvassa 1: (a) sylinteri, (b) levy-kartio ja (c) paralleeli, eli levy-levy.



Kuva 3. Reometrin mittausgeometriat. (Hackley & Ferraris, 2001)

Sylinterimittausgeometria sisältää sisemmän ja ulomman sylinterin. Kuvassa 1 on esitetty malli, jossa molemmat sylinterit noudattavat samaa symmetriaa. Sylintereiden symmetria voi vaihdella riippuen mittaustarpeesta. Sylinterimittausgeometriassa joko ulompi, sisempi tai molemmat sylinterit pyörivät riippuen laitteesta. Sylinterimittausgeometriaa käytetään yleensä nestesuspensioiden mittaamiseen.

Levy-kartiomittausgeometria sisältää stationäärisen pohjalevyn ja liikkuvan kartion, jonka kulma on pienempi kuin 4° . Levy-levymittausgeometria sisältää kaksi samansuuntaista levyä (levyjen välinen kulma 0°), joista ylempi on

liikkuva. Levy-kartio- ja levy-levymittausgeometrioita käytetään yleensä korkean viskositeetin omaavien aineiden mittaamiseen. (Hackley & Ferraris, 2001), (Mezger, 2011)

4.2 Rotaatiomittaukset

Rotaatiomittauksissa testattavaan aineeseen voidaan kohdistaa jatkuva leikkausvoima. Rotaatiomittaukset ovat jaettavissa kahteen eri ryhmään: rasitus- ja nopeuskontrolloituun. Rasituskontrolloidussa rotaatiomittauksessa testiaineeseen kohdistetaan tietty rasitus ja syntyvä rotaationopeus mitataan, kun taas nopeuskontrolloidussa mittauksessa vakionopeuden kautta mitataan rasitusta. (Hackley & Ferraris, 2001)

4.2.1 Virtausominaisuus

Virtausominaisuusmittauksilla mitataan aineen viskositeettia erilaisilla rasituspisteillä. Laskemalla tai nostamalla rasitusta saadaan mitattua viskositeettia ja muodostuneesta käyrästä voidaan päätellä aineen virtausominaisuudet, eli onko aine Newtonilainen vai ei-Newtonilainen. (Escubed Ltd, 2014)

4.3 Oskillaatiomittaukset

Oskillaatiomittauksissa sekä venymä, että rasitus vaihtelevat ajan funktiona. Näistä pystytään määrittämään aineen elastinen (G') ja viskoottinen (G'') moduuli.

4.3.1 Amplitudimittaus

Amplitudimittausta käytetään määrittämään aineen lineaarinen viskoelastinen alue nostamalla venymäamplitudia. Lineaarisen viskoelastisen alueen

määrittäminen on tärkeää, koska muut oskillaatiomittaukset tapahtuvat tämän alueen sisällä. Jos mittauksia suoritetaan alueen ulkopuolella, lopputuloksena voi olla mitattavan aineen rakenteen hajoaminen ja sitä kautta mittaustulosten vääristyminen. (Hackley & Ferraris, 2001)

4.3.2 Frekvenssimittaus

Frekvenssimittauksella tutkitaan aineen ominaisuuksia lineaarisen viskoelastisen alueen sisällä. Frekvenssimittausten tuloksista voidaan esimerkiksi päätellä onko aineella enemmän kiinteitä vai nestemäisiä ominaisuuksia, ja kuinka pysyvä aineen rakenne on.

4.3.3 Tiksotropiamittaus

Tiksotropiamittauksilla tutkitaan aineen aikariippuvuutta. Tiksotropiamittauksissa vakiorasitusta hetkellisesti muuttamalla saadaan selville, miten aineen rakenne suhtautuu hetkellisesti suurempaan rasitukseen; viskositeetin noustessa aine vastustaa rasitusta, eli se on leikkauspaksuuntuvaa ja viskositeetin lasketessa aine muuttuu nestemäisemmäksi, eli se on leikkausohentuvaa. (Escubed Ltd, 2015), (TA Instruments, 2015)

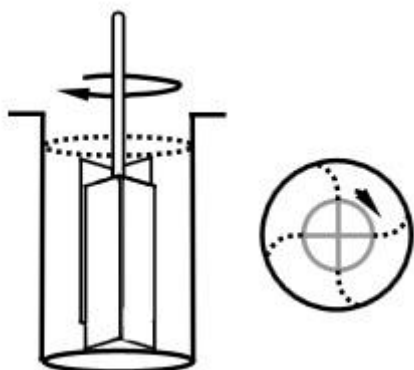
5 LEVITTYVYYS

Levittyvyys kuvaa sitä miten helposti ja yhtenäisesti ainetta voi levittää loppukäyttötarkoituksen mukaisesti (Sun & Gunasekaran, 2009). Levittyvyys on subjektiivinen rakenteeseen viittaava termi, joka voidaan määritellä rasituksena, joka vaaditaan yhtenäiseen jakautumiseen pinnan päälle.

Levittyvien ruokien yhteisenä ominaisuutena on se, että ne vaativat tietyn, ruualle ominaisen rasituksen, ennen kuin ne alkavat levitä ja hajota. Tämän rasituspisteen ylitettyään ruoka hajoaa palautumattomasti. Tätä vaadittavaa rasitusta kutsutaan myötörasitukseksi (Yield stress). Jos rasituspiste ei ylity, aine ei virtaa ja käyttäytyy elastisen solidin tavoin. (Daubert, *et al*, 1998)

5.1 Levittyvyys ja elintarvikkeet

Myötörasituksen määrittämisessä käytetään usein erilaisia reologisia mittaustapoja, kuten sylinteri- ja levy-levymittausgeometrioita käyttävät mittaukset. Erityisesti myötörasitusmittauksissa käytetään siipigeometriaa, joka on esitetty kuvassa 4. Siipigeometria koostuu 4-8 siivekkeestä, jotka on yhdistetty akseliin. Myötörasitus määritetään upottamalla siivekkeet mitattavaan aineeseen ja mittaamalla vääntömomentti, joka vaaditaan siivekkeiden pyörittämiseen.



Kuva 4. Siipigeometria. (Escubed Ltd, 2015)

Siipigeometriaa on käytetty mm. tekstuurikarttojen muodostamisessa levittyvistä elintarvikkeista. (Daubert, *et al*, 1998)

Suoraan levittyvyyttä tutkivia tutkimuksia on suoritettu varsinkin tutkittaessa uudenlaisia levitteitä ja niiden koostumuksia (Li, *et al*, 2013). Pääasiassa voi- ja margariinituotteet ovat olleet levittyvyystutkimuksien kohteena (Malvern, 2015). Levittyville tuotteille on ominaista se, että niiden tulee pysyä kasassa normaalitilassa ja virrata rasituksen alaisuudessa, eli leikkausohenteisuus on haluttu ominaisuus kaikille elintarvikkeille, joiden halutaan olevan levittyviä. Leikkausohenteisuutta voidaan mitata rotaatiomittauksilla (Steffe, 1996)

6 LEVITTEEN REOLOGIAAN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Levitteen reologisisiin ominaisuuksiin vaikuttavat pääasiassa rakenteelliset seikat eli reseptissä käytetyt proteiinit, hiilihydraatit, pH, suola, partikkelikoko ja öljy. Näiden komponenttien yksittäiset ja yhteiset vuorovaikutukset yhdessä valmistuslämpötilan kanssa muodostavat levitteen rakenteen.

6.1 Proteiinit ja hiilihydraatit

Levitteessä olevat proteiinit alkavat lämpötilan vaikutuksesta denaturoitua. Hiilihydraatit alkavat geeliytyä vielä alhaisemmassa lämpötilassa. Yhdessä denaturoituneet proteiinit ja geeliytyneet hiilihydraatit muodostavat levitteen rakenteen. Eräässä tutkimuksessa (Joshi, *et al*, 2013) tutkittiin proteiinista ja tärkkelyksestä koostuvan linssigeelin ominaisuuksia. Tässä tutkimuksessa proteiinin osuutta (yli puolet) lisäämällä saataisiin levitteen viskositeettiä laskettua, kun taas tärkkelyksen määrää lisäämällä saataisiin aikaiseksi jäämäkämpi rakenne. Tutkimuksessa huomaattiin myös, että korkeampi määrä tärkkelystä aiheuttaa viskoottisen ja elastisen moduulin nousun; myös rakenteellisesti vastaavan kaltainen geeli on mikroskoopilla tarkasteltuna tasaisempaa.

Proteiinien ja tärkkelyksen suhteeseen vaikuttaa myös tärkkelyksen sisältämän amyloosin ja amylopektiinin suhde. Gelatinisoituneella amylopektiinillä on synergia viskositeettiin ja geelin vahvuuteen, kun taas amyloosilla tätä ei ole. Jos amyloosimäärä on korkea, on sillä taipumus reagoida muun amyloosin kanssa proteiinin sijaan vaikuttaen siten rakenteen syntymiseen (Joshi, *et al*, 2013). Tutkituissa levitteissä ei käytetty kuitenkaan muita ulkopuolisia hiilihydraatteja ja proteiineja kuin pavun omia, joten proteiinien ja hiilihydraattien suhde oli vakio.

6.2 Suola

Suola vaikuttaa levitteen ionikonsentraatioon ja sitä kautta sen reologisiin ominaisuuksiin. Alhaisissa konsentraatioissa (0,1 M- 2,5 M) suolan on havaittu reagoivan proteiinimolekyylien kanssa, ja siten proteiinien välinen vuorovaikutus vähenee. Alhainen suolakonsentraatio vaikuttaa siten proteiinin liukoisuuteen. Suolakonsentraation ylittäessä 2,5 M proteiinien liukoisuus vähenee ja viskositeetti laskee. Korkea suolapitoisuus voi myös nostaa tärkkelyksen geeliytymislämpötilaa. (Joshi, *et al*, 2013)

6.3 pH

pH vaikuttaa tärkkelyksen geeliytymiseen. pH:n ollessa alhainen tärkkelysmolekyylit eivät pysty muodostamaan rakennetta yhtä tehokkaasti. Tärkkelykselle optimaalinen pH on noin 5. (Joshi, *et al*, 2013)

Proteiinimolekyyleille optimaalinen pH (myös isoelektrinen piste) on puolestaan 4-5, jolloin proteiinien liukoisuus on minimissään. Tällöin proteiinimolekyylit pystyvät muodostamaan optimaalisen rakenteen. Jos pH nousee tai laskee isoelektrisestä pisteestä, nousee myös levitteen viskositeetti. (Schneider, *et al*, 1986)

6.4 Partikkelikoko

Partikkelikoolla on suora vaikutus levitteen viskositeettiin. Pienikokoiset partikkelit, joita on enemmän, nostavat levitteen sisäisiä vuorovaikutuksia ja siten nostavat viskositeettia. Pienempi määrä suurikokoisia partikkeleita puolestaan laskee viskositeettia. Leikkausrasituksen noustessa tarpeeksi suureksi partikkelikoon merkitys vähenee. (Fletcher, 2015)

Koon lisäksi partikkeleiden muodolla on merkitystä; partikkeleiden ollessa pyöreitä viskositeetti on pienempi kuin muunkaltaisilla partikkelimuodoilla. (Servais, *et al*, 2002)

6.5 Öljy

Öljy- ja rasvapisarat toimivat rakenneosina monissa elintarvikkeissa, kuten majoneeseissa. Öljypisarat on mahdollista stabiloida pinta-aktiivisilla aineilla, kuten proteiineilla tai erilaisilla emulgointiaineilla, kuten lesitiinillä. Stabilointi auttaa rakenteen muodostamista. Öljypisaroiden koko vaikuttaa olennaisesti rakenteen muodostumiseen ja siten sekä reologisiin että aistittaviin ominaisuuksiin lopputuotteessa. (Heertje, 2014)

Jos ruoka-aineista poistetaan öljyä, aineen viskositeetti laskee ja ruoalle on tehtävä muita reseptimuutoksia, jos halutaan säilyttää alkuperäinen rakenne ja tekstuuri (Bichen, *et al*, 2013). Tämän lisäksi öljy, yhdessä amylopektiinin kanssa heikentää amyloosimolekyylien järjestäytymistä, joka tapahtuu jäähtymisen aikana. Tällöin levitteeseen ei muodostu yhtä vahvaa rakennetta. (Chung & Liu, 2009)

7 LEVITTEIDEN KOE-ERÄT

Koe-erissä pyrittiin muuttamaan levitteen rakennetta niin, että saataisiin aikaan selvät erot, joista voisi päätellä muutosten vaikutukset mahdollisimman selvästi. Koe-erien reseptit on esitetty salatussa liitteessä. Lähes kaikista koe-eristä suoritettiin reologiset mittaukset. Joistakin koe-eristä suoritettiin myös mittaukset viikon säilytyksen jälkeen. Myös kahdesta verrokkiaineesta, tuorejuustosta (Viola maustamaton tuorejuusto, Valio) ja hummuksesta (Ilo Hummus, Silva) suoritettiin reologiset mittaukset, joita käytettiin vertailussa valmistettujen levitteiden kanssa.

7.1 Valmistusmetodi

Kaikki reseptit valmistettiin samalla tavalla. Suurimmassa osassa koe-eristä karsittiin pois makuun liittyvät ainesosat, jotta saataisiin tarkasteltua tärkeimpiä komponentteja, jotka vaikuttivat levitteen levittyvyyteen ja reologisiin ominaisuuksiin.

Levitteet valmistettiin punnitsemalla tarvittavat raaka-aineet ja sijoittamalla ne tehosekoittimeen. Käytetystä öljymäärästä puolet lisättiin vasta sekoituksen yhteydessä. Raaka-aineita sekoitettiin alhaisella kierrosnopeudella noin 2 minuutin ajan, kunnes hampunsiemenet olivat sekoittuneet ja massasta tuli tasaista. Öljy lisättiin ohuena norona noin seuraavan minuutin kuluessa samalla kierrosnopeudella. Kun öljy oltiin saatu lisättyä, nostettiin kierrosnopeutta 4 pykälää, ja annettiin pyöriä vielä 5 min. Massa kaadettiin purkkeihin, jotka täytettiin lähes täyteen. Purkkeja lämpökäsiteltiin riippuen koe-erästä eri lämpötiloissa (121 °C, 95 °C, 75 °C ja 60 °C) ja lämpökäsitellyt purkit sijoitettiin säilytykseen kylmäkaappiin. Purkit toimivat myös levitteiden pakkauksena.

7.2 Resepti 1

Koe-erä 1 valmistettiin Juha Solan alkuperäisen reseptin mukaan. Levitteen teossa käytettiin kuivattuja härkäpapuja, joita liotettiin 24 h. Härkäpapujen liotusvesi poistettiin ja papuja sekoitettiin yksinään tehosekoittimessa rakenteen pienentämiseksi. Purkit lämpökäsiteltiin autoklaavissa 121°C:ssa 40 minuutin ajan. Reologiset mittaukset levitteestä suoritettiin seuraavana päivänä. Ensimmäistä koe-erää käytettiin yhdessä verrokkilevitteiden kanssa vertailukohtana muihin levitteisiin.

7.3 Resepti 2

Pyrittiin vaikuttamaan rakenteeseen korvaamalla osa vedestä öljyllä, jolloin öljyn määrä nousi 30 %:n kokonaismäärästä. Muutoin valmistettiin samalla tavalla kuin resepti 1.

7.4 Reseptit 3 ja 4

Valmistettiin vastaavat reseptit kuin 1 ja 2 (normaalimäärä ja kaksinkertainen määrä öljyä), mutta reseptistä poistettiin omenamehu ja pesto, jotta voitaisiin testata tärkeimpien komponenttien vaikutusta.

7.5 Reseptit 5, 6 ja 7

Tarkoituksena oli testata nostetulla öljymäärällä eri härkäpapupitoisuuksia. Pohjareseptinä käytettiin vastaavaa reseptiä kuin resepteissä 3 ja 4. Testattaviksi pitoisuuksiksi valittiin 20 %, 25 % ja 30 %. Vastaava määrä poistettiin vesipitoisuudesta. Näissä resepteissä käytettiin härkäpapujauhoja kokonaisten härkäpapujen sijaan. Levitteet lämpökäsiteltiin autoklaavin sijaan höyryuunissa 95 °C:ssa 40 minuutin ajan.

7.6 Reseptit 8, 9, 10, 11, 12 ja 13

Reseptien tarkoituksena oli säätää valmistulämpötilaa ja verrata sen vaikutusta lopputuotteeseen. Testattaviksi lämpötiloiksi valittiin 60 °C ja 75 °C. Reseptejä testattiin kaikilla kolmella (20 %, 25 % ja 30 %) härkäpapupitoisuudella.

7.7 Reseptit 14, 15 ja 16

Kokeiltiin muuttaa lämpökäsittelymenetelmää. Erilaista lämpökäsittelyä kokeiltiin kaikilla kolmella (20 %, 25 % ja 30 %) härkäpapupitoisuudella. Tarkoituksena oli jatkuvalla sekoituksella kuumentaa massaa hellalla maksimissaan 60 °C:ssa 40 minuutin ajan.

7.8 Reseptit 17, 18 ja 19

Tarkoituksena oli tarkastella miten pH:n laskeminen vaikuttaa levitteen rakenteeseen. Pohjareseptiksi valittiin 25 % härkäpapujauhoja sisältävä levite, johon lisättiin sekoitusvaiheessa 0,01 %, 0,1 % ja 0,5 % sitruunahappoa. Levitteet lämpökäsiteltiin 75 °C:ssa 40 minuutin ajan.

7.9 Reseptit 19 ja 20

Valmistettiin reseptit, joihin lisättiin tuoretta valkosipulia (2 ja 3 g) ja tuoretta chiliä (3 ja 2 g). Valkosipuli ja chili pilkottiin mahdollisimman pieneksi. Pohjareseptinä oli 25 % härkäpapujauhoja sisältävä resepti, joka lämpökäsiteltiin 75 °C:ssa 40 minuutin ajan.

8 KOE-ERIEN TULOKSET JA TULOSTEN ARVIOINTI

8.1 Reologiset mittaukset

Reologiset mittaukset suoritettiin Anton Paar MCR 102- reometrilla. Mittaukset aloitettiin suorittamalla alustus (Initialize) reometrin omalla ohjelmalla. Mittapäänä käytettiin CP50-mittapäätä, joka on geometrialtaan levy-kartio. Mittauslämpötilaksi valittiin 23 °C. Levitteille suoritettiin amplitudimittaus, frekvenssimittaus, tiksotropiamittaus sekä virtausominaisuusmittaus. Mittaukset suoritettiin vuorokauden kuluttua levitteiden valmistuksesta. Levitteitä säilytettiin vuorokauden ajan kylmäkaapissa, jonka lämpötila oli +2...+6 °C.

Mittauksia ei suoritettu resepteistä 14, 15 ja 16, koska reseptien valmistus epäonnistui lämpökäsittelystä johtuen. Mittaustuloksista pyrittiin esittämään kaikista tärkeimmät tulokset.

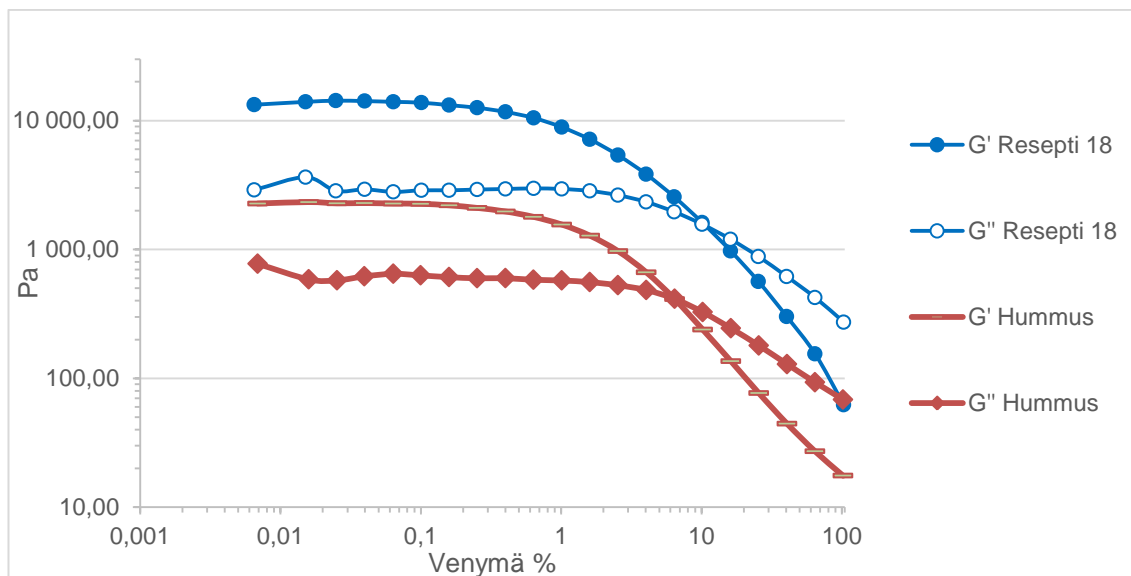
8.1.1 Amplitudimittausten tulokset

Amplitudimittauksilla määritettiin levitteiden LVE-alueet. Määritettyä LVE-aluetta käytettiin frekvenssimittausten parametrien määrittämisessä.

Amplitudimittausten parametrit:

Venymä: 0,01 → 100 %

Kulmafrekvenssi (Angular Frequency): 10 rad/s



Kuvio 1. Reseptin 18 ja hummuksen amplitudimittaus.

Kuviosta 1 on nähtävissä hummuksen ja reseptin 18 amplitudimittaukset. Kaikki levitteet seurasivat vastaavankaltaista käyttäytymismallia, jossa elastinen moduuli on korkeampana kuin viskoottinen moduuli. Moduulien leikkaus eli piste, jossa rakenne hajoaa, tapahtui kaikilla venymän ollessa n. 10 %. LVE-alueen venymäksi saatiin 0,1 tai 0,05 %.

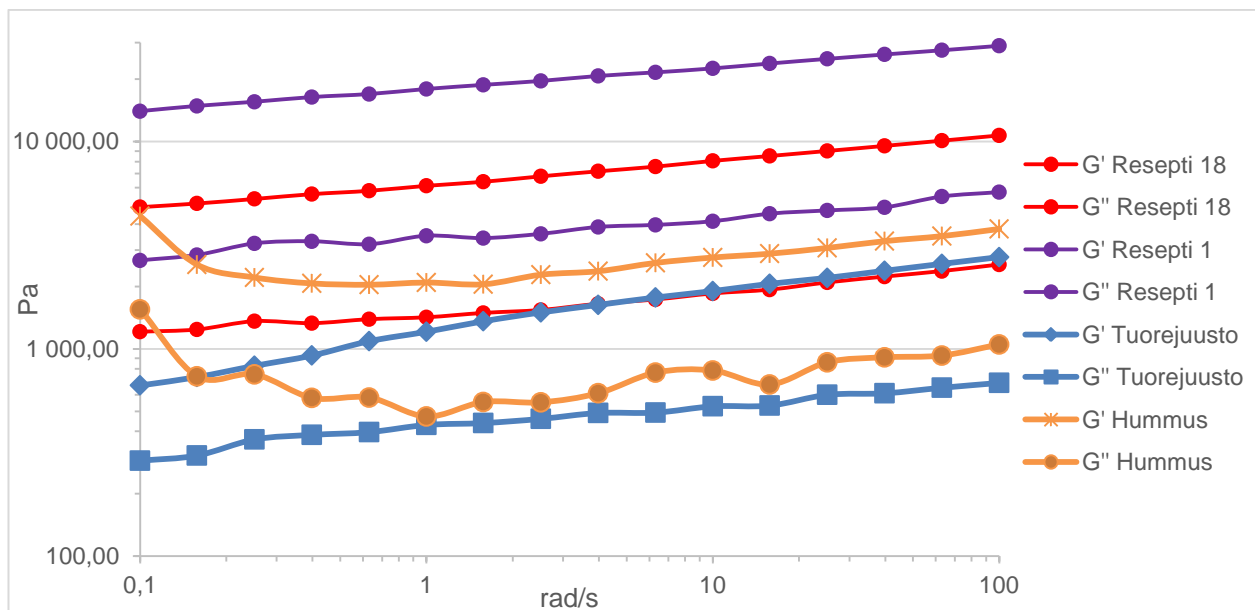
8.1.2 Frekvenssimittausten tulokset

Frekvenssimittauksilla määritettiin näytteen elastinen ja viskoottinen moduuli sekä häviötekijä LVE-alueella. Frekvenssimittaus kuvaa aineen olemusta normaalitilassa.

Frekvenssimittausten parametrit:

Venymä: 0,05 % tai 0,1 %

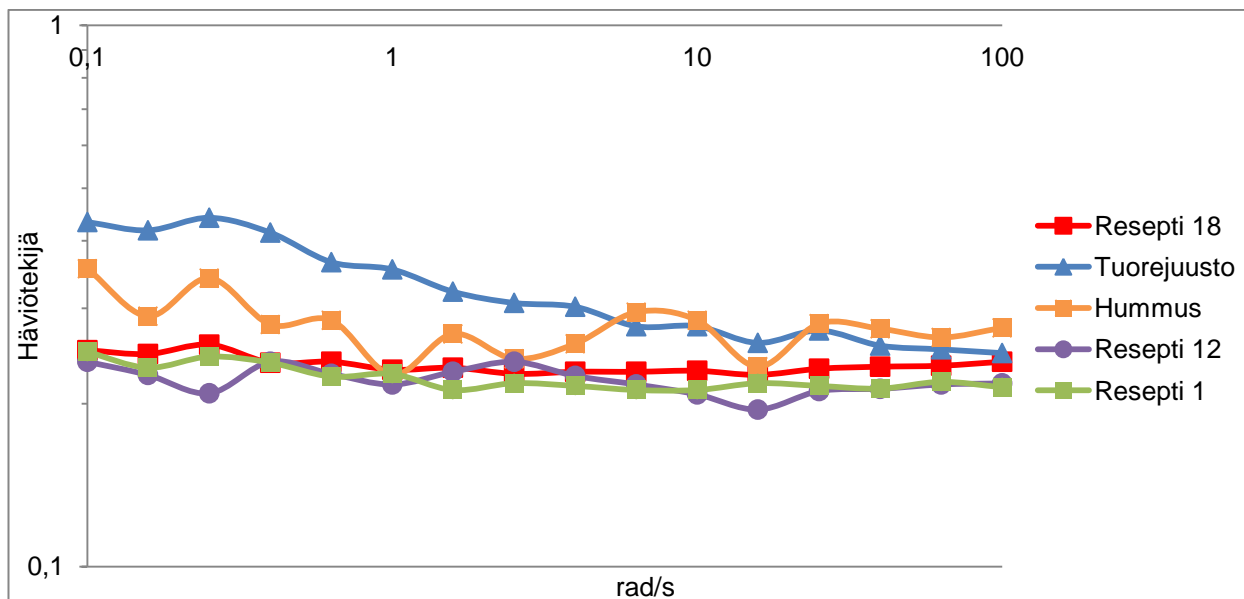
Kulmafrekvenssi (Angular Frequency): 100 → 0,1 rad/s



Kuvio 2. Frekvenssimittaus.

Kuviossa 2 on nähtävillä reseptien 1 ja 18 sekä verrokkilevitteiden mittaustulokset. Mittaustuloksista on nähtävillä, että resepti 1 omaa korkeimmat G' ja G'' - arvot, kun puolestaan tuorejuusto omaa matalimmat.

Elastisen ja viskoottisen moduulin arvoihin vaikuttivat lämpötila, härkäpapujauhopenaisuus sekä sitruunahappo. Korkeampi lämpötila vaikutti tuloksiin enemmän kuin härkäpapujauhopenaisuus; esim. 9. reseptin arvot olivat korkeammat kuin reseptin 11. Reseptissä 9 oli 5 % enemmän jauhoja, mutta lämpökäsittely suoritettiin 15 °C astetta alempana.



Kuvio 3. Eri reseptien häviötekijät.

Frekvenssimittauksessa häviötekijän ollessa < 1 , aine on ominaisuuksiltaan kiinteä ja jos häviötekijä > 1 , aine on nestemäinen (Mezger, 2011). Joten mitä korkeampi häviötekijä on, sitä enemmän se muistuttaa nestettä, ja siten virtaa. Kaikkien mitattujen levitteiden häviötekijä on alle 1, joten ne ovat geelimäisiä. Suurin häviötekijä on tuorejuustolla, joka on myös levittyvin kaikista mitatuista levitteistä. Itse valmistettujen levitteiden häviötekijöissä ei ole juurikaan eroa (kaikki välillä $0,2 \pm 0,05$), joka näkyy muissakin mittauksissa. Eli vaikka moduulien arvoissa on eroja valmistettujen levitteiden välillä, ei niiden suhteessa ole juurikaan eroa. Alhaisen häviötekijän on havaittu olevan sidoksissa hyvään sisäiseen rakenteeseen ja pitkäaikaiseen stabiilisuuteen (Jaganath, 2004).

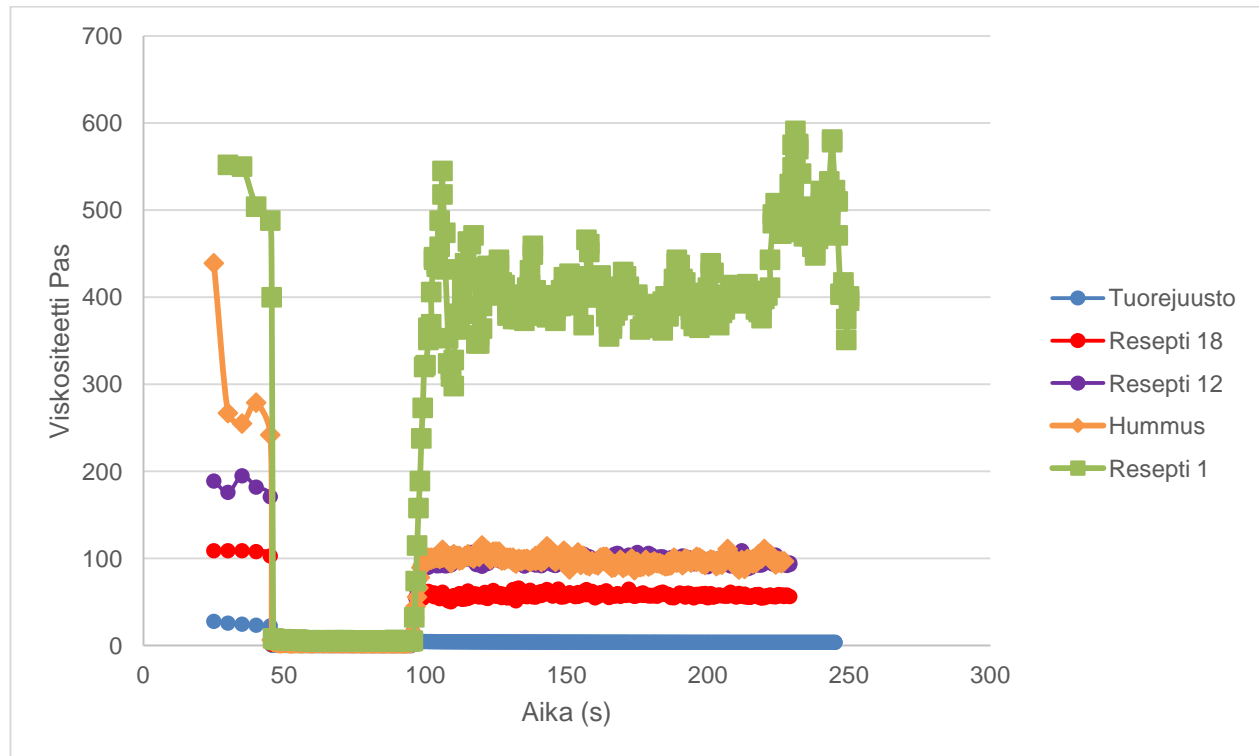
8.1.3 Tiksotropiamittausten tulokset

Tiksotropiamittauksissa mitattavaan näytteeseen kohdistettiin 100-kertainen rasitus alkurasitukseen nähden 49,5 sekunnin ajan. Mittauksen tarkoituksena oli selvittää miten levitteet palautuvat yllättävästä rasituksesta.

Tiksotropiamittausten parametrit:

Mittausaika: 250 s

Leikkausnopeus: 0-45s: 1 1/s, 45,5s-95s: 100 1/s, 95s-250s: 1 1/s



Kuvio 4. Tiksotropiamittaus eri resepteillä.

Levitteet eivät palautuneet täysin rasituksesta missään mittauksessa. Kuviossa 4 on nähtävissä tärkeimmät mittaustulokset. Myös muissa mittauksissa oli huomattavissa, että rasituksen laskiessa viskositeetti palautuu, mutta on noin 40-50 % pienempi kuin ennen rasitusta. Tämä kertoo siitä, että levitteen rakenne hajoaa rasituksesta johtuen. Hajotessa rakenne ei enää vastusta virtausta, josta johtuu viskositeetin matalampi arvo. Vastaavanlainen käyttäytymismalli oli havaittavissa kaikilla mitatuilla levitteillä.

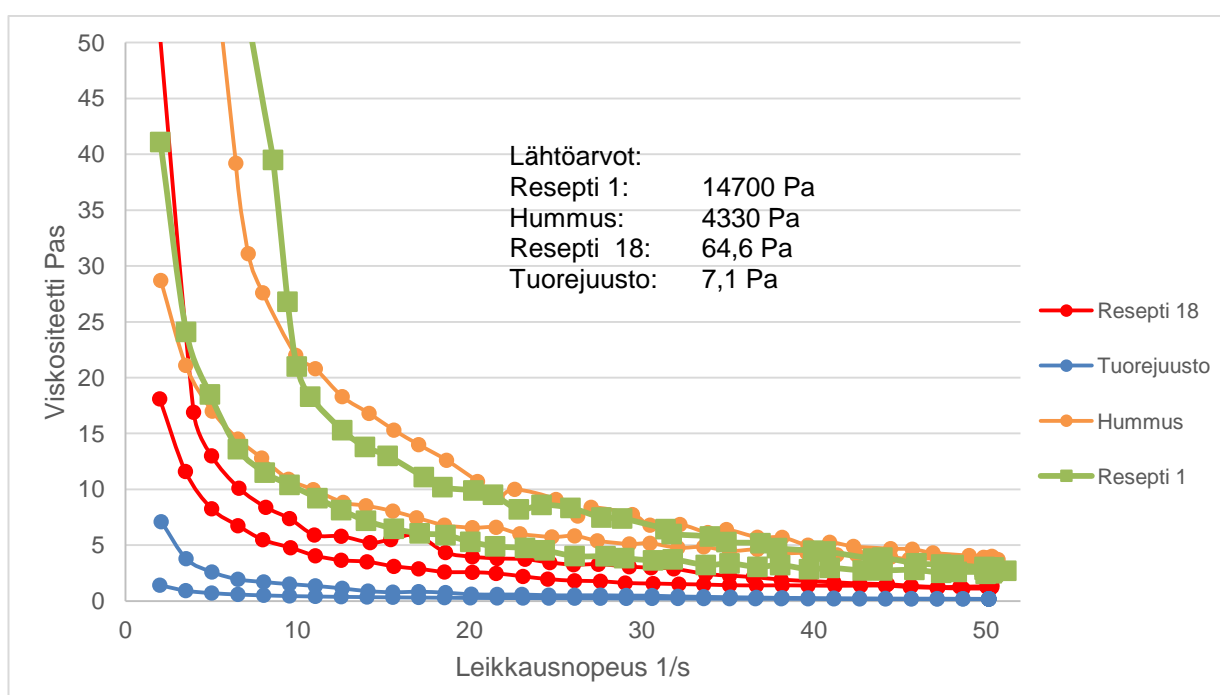
8.1.4 Virtausominaisuusmittausten tulokset

Virtausominaisuusmittauksissa tutkittiin jatkuvasti nousevan leikkausnopeuden vaikutusta näytteiden viskositeettiin.

Virtausominaisuusmittausten parametrit:

Mittausaika: 380 s

Leikkausnopeus: 2...50 1/s, 50 1/s 50 s, 50...2 1/s



Kuvio 5. Virtausominaisuusmittaus.

Ominaista kaikille levitteille oli se, että leikkausnopeuden noustessa lähelle maksimia, oli kaikkien levitteiden viskositeetti laskenut samaan suuruusluokkaan. Kuviossa 5 on nähtävillä reseptin 18 ja siihen verrattavien näytteiden virtausominaisuusmittaukset. Tästä kuviosta on nähtävissä, että vaikka lähtöarvot voivat olla todella suuret, leikkausnopeuden kasvaessa viskositeetti sijoittuu samalle tasolle. Huomattavaa on myös se, että oskillaatiomittauksissa toiseksi alimmat arvot omaava hummus omaisi rotaatiomittauksissa toiseksi ylimmät. Tämä on selitettävissä sillä, että

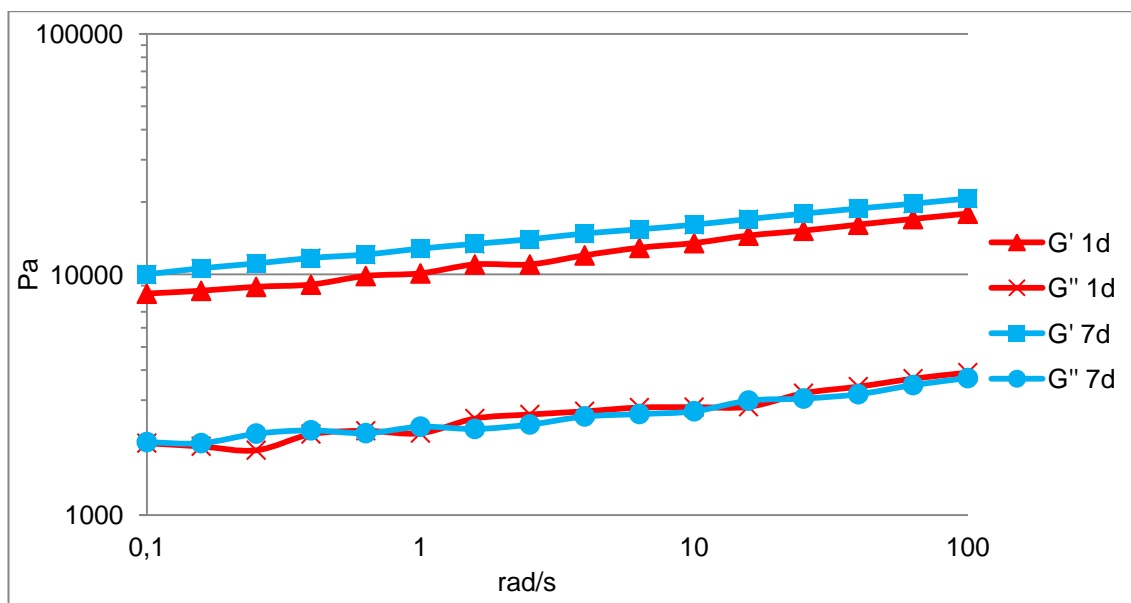
oskillaatiomittauksissa ei käytetä leikkausnopeutta, vaan se kuvaa näytteen ominaisuuksia lepotilassa; rotaatiomittauksissa on puolestaan mukana leikkausnopeus, ja voiman kasvaessa rakenteelliset erot tasoittuvat.

Kaiken kaikkiaan levitteet noudattivat samaa kaavaa ja näyttivät kaikki olevan leikkausohenteisia. Ainoa suuri ero oli levitteiden lähtöarvoissa.

8.2 Säilytysajan vaikutus levitteeseen

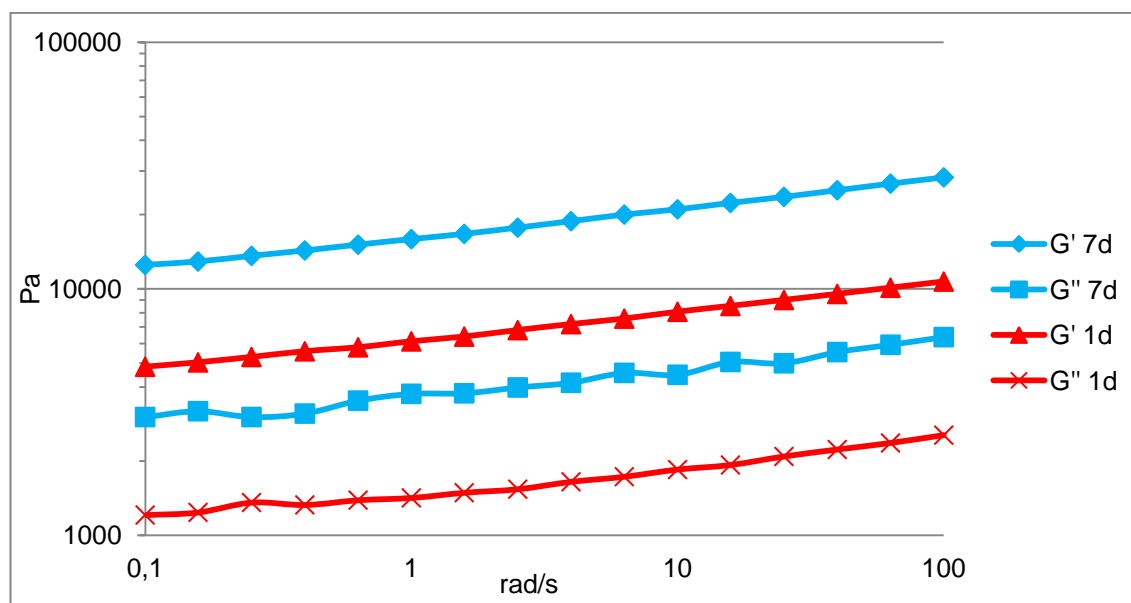
Tutkittiin vaikuttiko pitempi säilytysaika (7 vrk) näytteiden stabiilisuuteen. Näytteille suoritettiin amplitudimittaukset LVE-alueen määrittämiseksi ja frekvenssimittaukset. Mittaukset suoritettiin resepteillä 9 ja 18.

Visuaalisesti tarkasteltuna levitteissä ei ollut havaittavissa juurikaan eroa vuorokauden jälkeisiin tarkasteluihin. Levittyvyys oli hieman heikentynyt ja reseptissä 9 oli havaittavissa pientä veden erottumista (joka oli siis havaittavissa myös 1. päivän kohdalla). Veden erottamisesta kertovat mittaustulokset (nähtävillä kuviossa 6), joissa viskoottinen moduuli oli pysynyt samana, mutta elastisessa moduulissa on havaittavissa hienoista nousua.



Kuvio 6. 7 vuorokauden säilytyksen vaikutus reseptin 9 moduuleihin.

Mittausten tuloksena oli, että levitteiden elastinen ja viskoottinen moduuli nousivat 7 vuorokauden säilytyksen tuloksena reseptille 18, kuten kuviossa 7 on nähtävissä. Tämä moduulien nousu näkyy rakenteen hienoisena koventumisena ja heikentyneenä levittymiskykynä. Vielä pidemmällä säilytyksellä voi olla kuitenkin jo merkittävät negatiiviset vaikutukset aistittaviin ominaisuuksiin.



Kuvio 7. 7 vuorokauden säilytyksen vaikutus reseptin 18 moduuleihin.

Huomattavissa oli myös, että levitteen häviötekijä oli laskenut hieman, joka kertoo, että levittyvyys oli laskenut.

8.3 Ulkonäön ja levittyvyyden arviointi

Ulkonäön ja levittyvyyden arviointi suoritettiin silmämääräisesti. Levitteitä levitettiin Carr's voileipäkekseille tavallisella veitsellä. Reseptit 14, 15 ja 16 paloivat pohjaan lämpökäsittelytavan vuoksi, eikä niistä suoritettu arviointia epäonnistumisen vuoksi. Arviointitulokset on esitetty taulukossa 2.

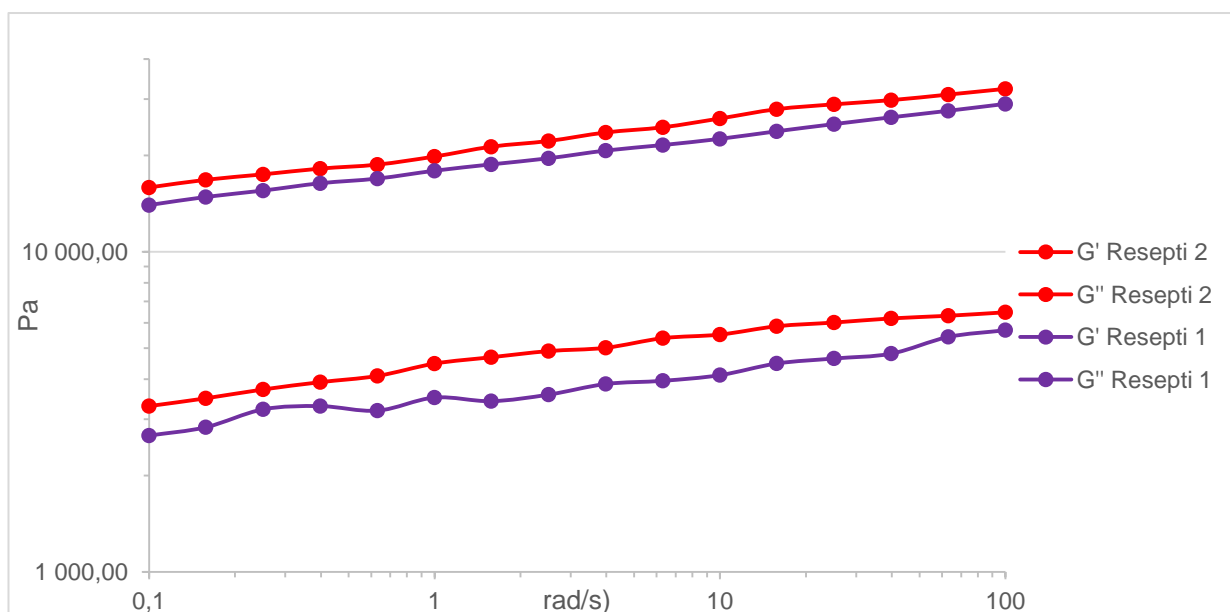
Taulukko 2. Reseptien arviointi.

Resepti	Väri	Vettä erottunut	Rakenne	Levittyvyys
Resepti 1	Tummahko	Kyllä	Lohkeava, raemainen	Huono
Resepti 2	Tummahko	Ei	Lohkeava	Huono
Resepti 3	Tummahko	Kyllä	Lohkeava, heterogeeninen	Huono
Resepti 4	Tummahko	Ei	Tasainen	Huonohko
Resepti 5	Hyvin vaalea	Hieman	Ilmava, tasainen	Hyvä
Resepti 6	Vaalea	Ei	Tasainen	Hyvä
Resepti 7	Tumma	Ei	Sitkeä, kova	Huono
Resepti 8	Hyvin vaalea	Kyllä	Kevyt, ilmava	Tyydyttävä
Resepti 9	Hyvin vaalea	Hieman	Tasainen, hieman ilmava	Tyydyttävä
Resepti 10	Tumma	Kyllä	Kovahko, liisterimäinen	Huono
Resepti 11	Hyvin vaalea	Kyllä	Ilmava	Tyydyttävä
Resepti 12	Vaaleahko	Ei	Tasainen, kestävä	Todella hyvä
Resepti 13	Tumma	Ei	Kova	Huono
Resepti 17	Vaaleahko	Ei	Heterogeeninen	Huono
Resepti 18	Vaaleahko	Ei	Tasainen, kestävä	Todella hyvä
Resepti 19	Vaaleahko	Ei	Tasainen, kestävä	Todella hyvä
Resepti 20	Vaaleahko	Ei	Tasainen, kestävä	Todella hyvä
Resepti 21	Vaaleahko	Ei	Tasainen, kestävä	Todella hyvä

8.3.1 Öljyn vaikutus

Resepteissä 1-4 oli havaittavissa, että öljy vaikutti parantavasti aistittavaan rakenteeseen, kuitenkin nostamatta levitteen elastista ja viskoottista moduulia merkittävästi, kuten kuviossa 8 on nähtävissä. Resepteissä 2 ja 4 oli havaittavissa, että vaikka levite oli melko samankaltaista kuin 1 ja 3, oli rakenne silti tasaisempaa. Todennäköisesti tämä johtuu siitä, että samalla kun öljy

parantaa proteiininiverkon muodostumista, heikentää se amyloosiverkoston muodostumista jäähtymisen aikana.



Kuvio 8. Reseptien 1 ja 2 frekvenssimittaus.

8.3.2 Jauhopitoisuuden vaikutus

Jauhopitoisuudella oli havaittavissa suora korrelaatio levittyvyyteen; mitä enemmän jauhoa, sitä heikompi oli tuotteen levittyvyys. Tämä johtuu siitä, että samalla kun nostettiin jauhopitoisuutta, laskettiin veden määrää. Tällöin tärkkelysverkko geeliytyi voimakkaammin, jolloin rakenteesta tuli kova. Joten jos jauhopitoisuutta haluttiin nostaa, oli tehtävä muita muutoksia reseptiin miellyttävän lopputuloksen saamiseksi.

8.3.3 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilalla oli myös suora vaikutus suoraan levittyvyyteen: suurempi lämpötila vaikutti negatiivisesti levittyvyyteen. Huomattavaa oli kuitenkin, että jos lämpötilaa laskettiin ja härkäpapujauhopenaisuus pidettiin samassa kuin alkuperäisessä, ei levitteen rakenne ollut enään tarpeeksi vahvaa pitämään vettä sisällään ja tämä oli havaittavissa veden erottumisena vuorokauden

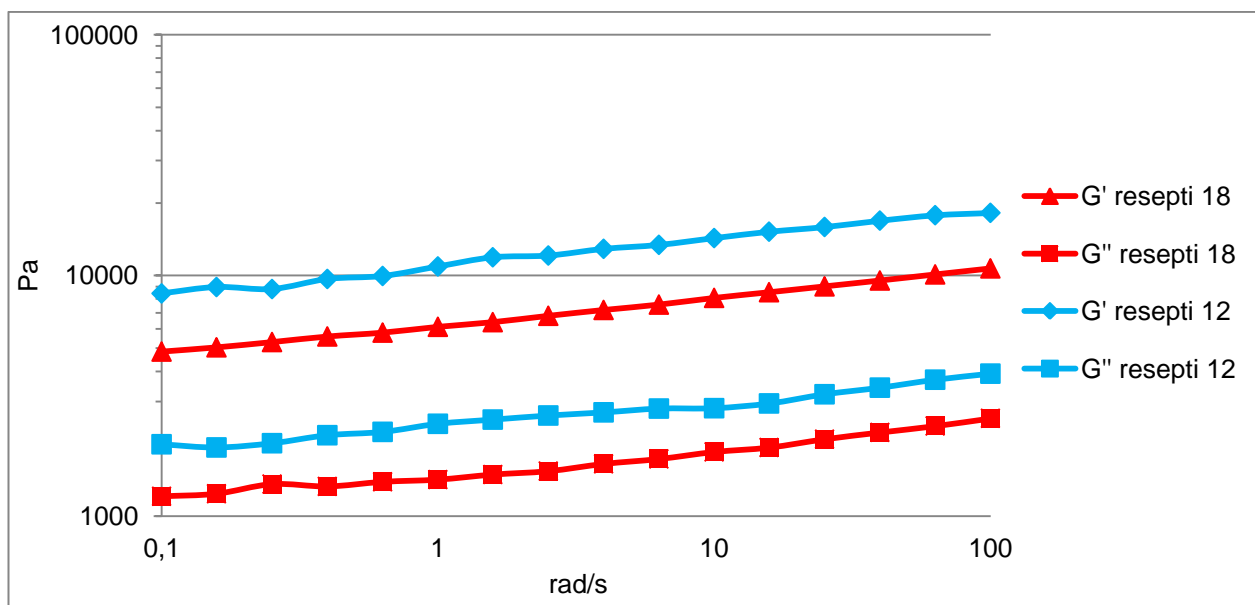
säilytyksen jälkeen. Nostamalla härkäpapupitoisuutta 5 prosenttiyksikköä alhaisemmissa lämpötiloissa saatiin aikaiseksi vahvempi rakenne.

8.3.4 Lämpökäsittelytavan vaikutus

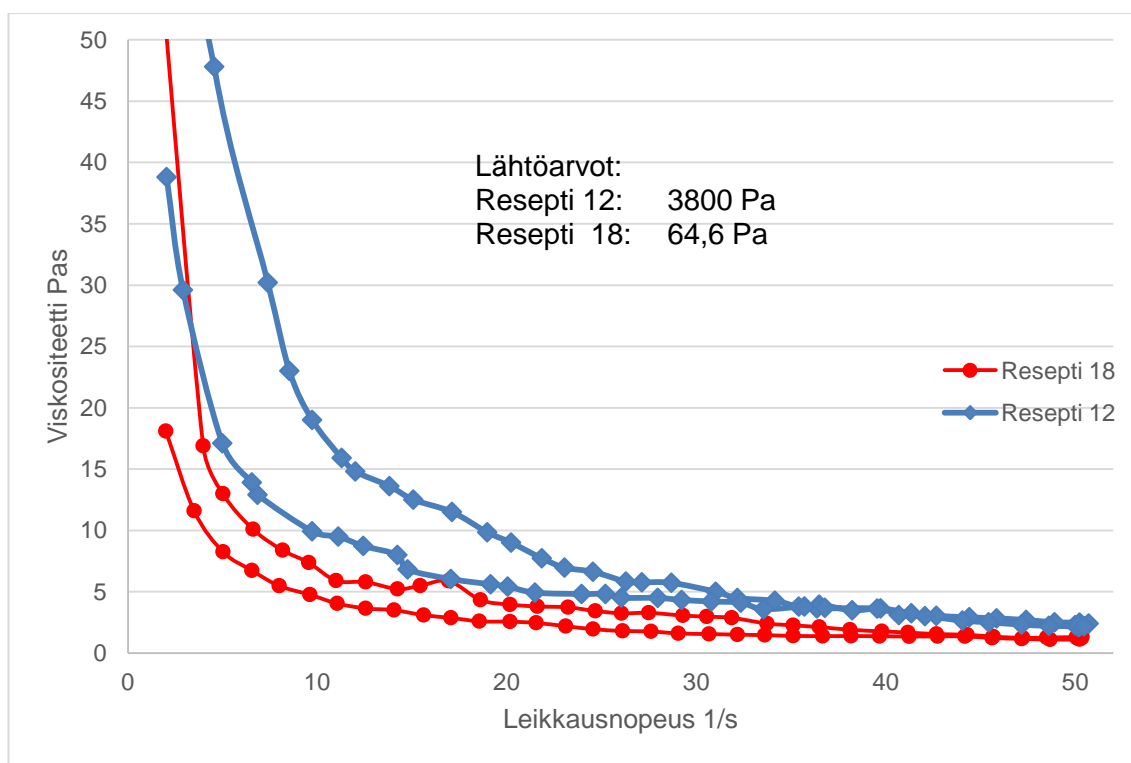
Reseptit 14, 15 ja 16 pyrittiin lämpökäsittämään hellalla lämmittäen maksimissaan 60 °C:ssa jatkuvalla sekoituksella. Lopputuloksena oli kaikille resepteille kuitenkin massan välitön paksuuntuminen, joka teki massan sekoittamisesta mahdotonta. Tämän seurauksena massat paloivat pohjaan. Tästä voidaan vetää loppupäätös, että valmistaessa tämänkaltaisia levitteitä, on massa lämpökäsiteltävä purkeissa, koska tärkkelyksen välitön geeliytyminen tekee massan käsittelystä todella vaikeaa. Nämä purkit toimivat myös säilytysastioina.

8.3.5 Sitruunahapon vaikutus

Sitruunahapolla ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta lopputulokseen visuaalisesti tarkasteltuna, ainoastaan resepti 18 vaikutti olevan hieman paremmin levittyvää kuin muut. Resepti 19 oli ominaisuuksiltaan samanlainen kuin resepti 12. Toisaalta reseptissä 17 oli havaittavissa heterogeeninen rakenne ja levittyvyyden huonontuminen, joka viittaa siihen, että sitruunahappoa oli liikaa ja se oli vaikuttanut rakenteeseen negatiivisesti. Mittauksia tehdessä huomattiin, että suhteessa reseptiin 12 olivat reseptin 18 G' ja G'' sekä viskositeetti laskeneet, kuten kuvioissa 9 ja 10 on nähtävissä. Sitruunahappo oli siis ilmeisesti vaikuttanut proteiiniverkon muodostamiseen ja häirinnyt tärkkelysverkon muodostumista, joka laski viskositeettia, sekä moduuleja. Tämän vuoksi visuaalisesti ei ollut havaittavissa suurta eroa.



Kuvio 9. Reseptien 12 ja 18 frekvenssimittaus.



Kuvio 10. Reseptien 12 ja 18 virtausominaisuusmittaus.

8.3.6 Valkosipulin ja chilin vaikutus

Resepteissä 20 ja 21 oli chili- ja valkosipulipaloja, jotka olivat jääneet sen verran isoiksi, että ne oli havaittavissa levitteen seassa. Levittyvyyteen palat eivät kuitenkaan vaikuttaneet. Mittaukset olivat melkein samoissa tasoissa kuin reseptillä 18 ja niissä oli havaittavissa pientä nousua (n. 5 % suuremmat arvot verrattuna reseptiin 18) G' - ja G'' -arvoissa. Ilmeisesti chili- ja valkosipulipalat vaikuttavat levitteeseen lisäten ylimääräisiä partikkeleja, ja siten nostaen moduuleja.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Levittyvyyttä pyrittiin parantamaan vaikuttamalla reseptin parametreihin; öljyn määrään, härkäpapupitoisuuteen, valmistulämpötilaan ja pH:n. Vaikeutena oli saavuttaa tarpeeksi hyvä levittyvyys ja samalla saada levitteelle vankka ja kestävä rakenne.

Alkuperäisen levitteen toivottiin olevan täyssäilyke, mutta tästä tavoitteesta päätettiin luopua kehityksen alkuvaiheessa. Laskemalla valmistuslämpötilaa saatiin vaikutettua tärkkelyksen geeliytymiseen, ja siten rakenteen syntymiseen. Alhaisempi lämpötila mahdollisti myös härkäpapujauhojen määrän lisäämisen viidellä prosenttiyksiköllä. Öljyn määrän nostaminen lisäsi levitteen rakenteen vahvuutta heikentämättä kuitenkaan levittyvyyttä. Lopulta pH:n säädön avulla saatiin parannettua proteiiniverkon muodostumista, joka merkittävästi laski tuotteen elastista ja viskoottista moduulia. Alhaisempi pH myös parantaa tuotteen säilyvyyttä ehkäisemällä mikrobien kasvua.

Alhaisemmasta pH:sta huolimatta tuotteen alhainen lämpökäsittely vaatii säilöntäaineiden käyttöä käyttöiän pidentämiseksi ja kuluttajaturvallisuuden takaamiseksi.

Tutkimalla eri parametrien vaikutusta levitteen reologiaan saatiin aikaiseksi levite, joka levittyy hyvin. Parhaimmaksi reseptiksi päättyi resepti 18. Myös levitteen makua voisi aistinvaraisilla arvioinneille muuttaa kuluttajille mieluiseen suuntaan. Pitkäaikaisemman säilytyksen tuloksena on levitteen moduulien nousu, joka on havaittavina levittyvyyden heikentymisenä ja lievästi tanakampana rakenteena. Säilytyksen vaikutukseen voitaisiin jatkotutkimuksissa myös vaikuttaa tarkemmin säätämällä reseptin parametrejä.

LÄHTEET

Alais C., Linden G., 1991, Food biochemistry, Ellis Horwood Limited

Bichen W., Degner B., McClements D. J., 2013, Microstructure & rheology of mixed colloidal dispersions: Influence of pH-induced droplet aggregation on starch granule-fat droplet mixtures, *Journal of Food Engineering* 116, 462-471

Bourne M., 2002, Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement, Academic Press

Coulter T. P., 2002, Food: the chemistry of its components, RSC Paperbacks

Chung H-J., Liu Q., 2009, Impact of molecular structure of amylopectin and amylose on amylose chain association during cooling, *Carbohydrate Polymers* 77

Daubert C.R., Tkachuk J.A, Truong V. D., 1998, Quantitative measurement of food spreadability using the vane method, *Journal of Texture Studies* 29, 427-435

Heertje I., 2014, Structure and function of food products: A review, *Food Structure* 1, 3-23

Hackley, V. & Ferraris, C., 2001. Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems. *NIST Special Publication 946*

Escubed Ltd, 2014. Rheology – Basic flow curves. Viitattu 24.10.2014

http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/rheology_%28an008%29_basic_flow_curves.pdf

Escubed Ltd, 2015. Rheology – Dynamic rheology/thixotropy. Viitattu 13.1.2015

http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/rheology_%28an009%29_oscillation_and_thixotropy.pdf

Escubed Ltd, 2015. Rheology – Direct measurement of yield stress. Viitattu 29.1.2015

http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/rheology_%28an010%29_direct_measurement_of_yield_stress.pdf

Fletcher, 2015. Making the connection – particle size, size distribution and rheology. Viitattu 4.1.2015 <http://www.chemeurope.com/en/whitepapers/61207/making-the-connection-particle-size-size-distribution-and-rheology.html>

Jaganath N., 2004, The application of rheological techniques in the characterization of semisolids in the pharmaceutical industry, Nelson Mandela Metropolitan University

Joshi M., Aldred P., Panozzo J. F., Kasapis S., Adhikari B, 2013, Rheological and microstructural characteristics of lentil starch-lentil protein composite pastes and gels, *Food Hydrocolloids*

Li Q., Xia Y., Zhou L., Xie J., 2013, Evaluation of the rheological, textural, microstructural and sensory properties of soy cheese spreads, *Food and bioprocesses* 91, 429–439

Malvern, 2014. Rheology and viscosity. Viitattu 9.12.2014

<http://www.malvern.com/en/products/measurement-type/rheology-viscosity/default.aspx?gclid=CN3eupnzl8MCFcsLcwodak8AKA>

Malvern, 2015. Determination of butter “spreadability” and fat components. Viitattu 4.2.2015

<http://www.atomikateknik.com/pdf/MRK557-01%20-%20determination%20of%20butter%20spreadability%20and%20fat%20components.pdf>

McGee H., 2004, On food and cooking; the science and lore of the kitchen, Scribner

Mezger, T. G., 2011, The Rheology Handbook, 3rd edition. Hannover: Vincent Network

Palojoki P, 2015. Hiilihydraatit, tärkkelys. Viitattu 17.1.2015.
<http://www.mv.helsinki.fi/home/palojoki/OPETUS/RTPerusteet/2%20RTP,%20luento,%20hiilihydraatit.pdf.pdf>

Peressini D., Sensidoni A, de Cindio B., 1998, Rheological Characterization of Traditional and Light Mayonnaises, *Journal of Food Engineering* 35, 409-417

Schneider, Ch., Schultz, M., Schmandke, H. and Lüder, R., 1986, Preparation of broad bean (*Vicia faba L. minor*) products. Part 2. Broad bean protein isolates from seed flour in the pH range below the isoelectric point, *Molecular Nutrition and Food Research/Nahrung*, Volume 30, Issue 2

Servais C., Jones R., Robers I., 2002, The influence of particle size distribution on the processing of food, *Journal of Food Engineering* 51, 201-208

Sun A., Gunasekaran S., 2009, Measuring rheological characteristics and spreadability of soft foods using a modified squeeze flow apparatus, *Journal of Texture Studies* 40, 275-287

Sola J., 2014, Kasviproteiinin jatkojalostus, Turku University of applied sciences

Steffe J, 1996, *Rheological Methods in Food Processing*, Freeman Press

TA Instruments, 2015. Understanding rheology of structured fluids. Viitattu 13.1.2015
http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN016_V1_U_StructFluids.pdf

Tabilo-Munizaga G. & Barbosa-Cánovas G. V., 2005, Rheology for the food industry, *Journal of Food Engineering* 67, 147-156.

Vidal-Valverde C., Frias J., Sotomayor C., Diaz-Pollan C., Fernandez M., Urbano G., 1998, Nutrients and antinutritional factors in faba beans as affected by processing, *Z Lebensm Unters Forsch A* 207, 140-145